






Rechargeable lithium battery, comprises at least one bipolar electrode with conductors made of aluminum or its alloys

Patent number: FR2832859
Publication date: 2003-05-30
Inventor: MARTINET SEBASTIEN; LE CRAS FREDERIC
Applicant: COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE (FR)
Classification:
- **International:** *H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M10/04; H01M10/38; H01M4/02; H01M4/66; H01M6/16; H01M10/36; H01M10/40; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M10/04; H01M10/36; H01M4/02; H01M4/66; H01M6/16; (IPC1-7): H01M10/38*
- **European:** H01M4/50B2; H01M4/52B2; H01M4/58D; H01M10/04F2; H01M10/38
Application number: FR20010015377 20011128
Priority number(s): FR20010015377 20011128

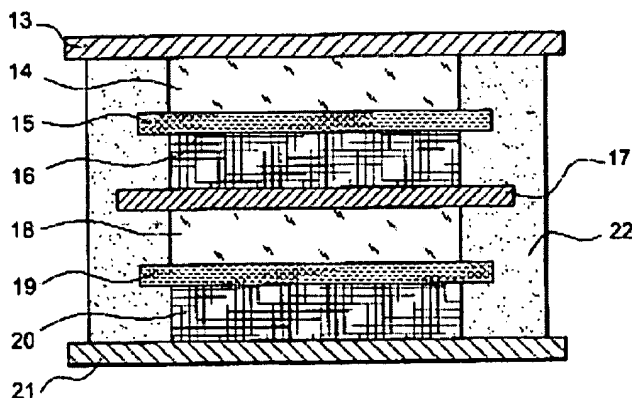
Also published as:

 WO03047021 (A3)
 WO03047021 (A2)
 EP1493202 (A3)
 EP1493202 (A2)
 US2005069768 (A1)

more >>

[Report a data error here](#)**Abstract of FR2832859**

The invention concerns a lithium electrochemical generator comprising two peripheral electrodes, one positive and the other negative, including each an electrical conductive substrate (13, 21) and an active layer (14, 20) containing an active material, at least a bipolar electrode including a positive active layer (18) on a first electrical conductive substrate and a negative active layer (16) on a second electrical conductive substrate, said substrates being attached and two separators (15, 19) enclosing each bipolar electrode, wherein the electrical conductive substrates of each bipolar electrode are made of identical or different materials selected among aluminium and its alloys and the negative active material of the bipolar electrode inhibits formation of aluminium alloy with the electrical conductive substrates in operating conditions of the storage cell.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

2 832 859

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

01 15377

(51) Int Cl⁷ : H 01 M 10/38

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28.11.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.03 Bulletin 03/22.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel — FR.

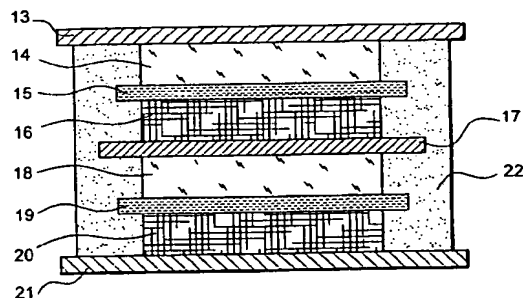
(72) Inventeur(s) : MARTINET SEBASTIEN et LE CRAS
FREDERIC.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM COMPRENANT AU MOINS UNE ELECTRODE BIPOLAIRE
AVEC SUBSTRATS CONDUCTEURS EN ALUMINIUM OU ALLIAGE D'ALUMINIUM.

(57) La présente invention a pour objet un générateur élec-
trochimique au lithium comprenant deux électrodes péri-
phériques, l'une positive et l'autre négative, comprenant
chacune un substrat conducteur électrique (13, 21) et une
couche active (14, 20) incluant un matériau actif, au moins
une électrode bipolaire comportant une couche active posi-
tive (18) sur un premier substrat conducteur électrique et
une couche active négative (16) sur un deuxième substrat
conducteur électrique, lesdits substrats étant accolés et
deux séparateurs (15, 19) encadrant chaque électrode bipo-
laire, dans lequel les substrats conducteurs électriques de
chaque électrode bipolaire sont constitués de matériaux
identiques ou différents choisis parmi l'aluminium et ses al-
liages et que le matériau actif négatif de l'électrode bipolaire
permet de ne pas d'obtenir d'alliage d'aluminium avec les
substrats conducteurs électriques, dans les conditions de
fonctionnement de l'accumulateur.



FR 2 832 859 - A1



**GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM COMPRENANT AU
MOINS UNE ELECTRODE BIPOLAIRE AVEC SUBSTRATS
CONDUCTEURS EN ALUMINIUM OU ALLIAGE D'ALUMINIUM
DESCRIPTION**

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un générateur électrochimique au lithium, comportant au moins une électrode bipolaire.

Le domaine général de l'invention peut être
10 défini comme celui des générateurs électrochimiques au lithium.

Ces générateurs électrochimiques fonctionnent sur le principe d'insertion ou de désinsertion (ou intercalation-désintercalation) de
15 lithium sur au moins une électrode.

En effet, la réaction électrochimique à l'origine de la production de courant met en jeu le transfert, par l'intermédiaire d'un électrolyte conducteur d'ions lithium, de cations lithium provenant
20 d'une électrode négative qui viennent soit s'intercaler dans le réseau accepteur de l'électrode positive, soit réalimenter l'électrolyte en ions lithium.

Les générateurs électrochimiques au lithium ont rapidement fait l'objet de nombreux développements
25 du fait de leurs bons résultats obtenus en matière de tension, de densités d'énergie massique et volumique, par rapport aux accumulateurs au plomb ou encore du type Nickel-Cadmium (Ni-Cd) ou Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH).

30 De part ces caractéristiques très attractives, ces générateurs électrochimiques trouvent

leur application dans de nombreux domaines, notamment dans l'alimentation des systèmes embarqués de faible épaisseur, comme les cartes de crédit, les étiquettes intelligentes, dans l'alimentation des téléphones
5 mobiles ou encore dans l'alimentation des véhicules électriques.

ETAT DE LA TECHNIQUE.

Les premiers accumulateurs au lithium comportaient du métal lithium au niveau de leurs
10 électrodes négatives, ce qui fournissait une tension élevée et d'excellentes densités d'énergie massique et volumique. Toutefois, les recherches ont révélé que les recharges répétées de ce type d'accumulateur s'accompagnaient inéluctablement de la formation de
15 dendrites de lithium venant, le plus souvent, détériorer le séparateur incluant l'électrolyte.

Afin de contourner les problèmes d'instabilité, de sécurité et de durée de vie inhérents au lithium métal, les recherches ont été réorientées
20 vers un accumulateur au lithium non métallique où le lithium s'insère dans l'électrode négative.

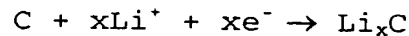
Pour ce type d'accumulateurs, on distingue, selon la constitution de l'électrolyte, l'accumulateur lithium-ion à électrolyte liquide et l'accumulateur
25 lithium-ion à électrolyte solide ou gélifié du type polymère.

Selon ces deux variantes, l'électrode négative est généralement à base de matériau carboné, tel que du graphite, du carbone graphitisable ou non et
30 est supportée par un feuillard de cuivre de 15 à 18 μm d'épaisseur.

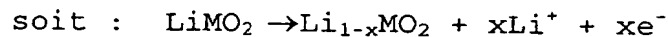
L'électrode positive est généralement à base d'oxyde de métal de transition lithié de type LiMO_2 , où M désigne le Co, Ni, Mn et autres métaux de transition et est supportée généralement par un feuillard d'aluminium, typiquement, de l'ordre de 20 μm d'épaisseur. Elle peut être aussi une électrode à base de carbone activé à haute surface spécifique.

En processus de charge, les réactions électrochimiques sont :

10 - sur l'électrode négative :



- sur l'électrode positive :



les ions lithium circulant à travers un séparateur
15 comportant l'électrolyte ;

soit : $\text{X}^- \rightarrow \text{X} + \text{e}^-$ si l'électrolyte contient un sel de type Li^+X^- et où X sera alors adsorbé sur le carbone, dans le cas d'une électrode positive en carbone activé.

20 En processus de décharge, ce sont les réactions inverses qui se produisent.

Concernant la technologie impliquant un électrolyte liquide, le séparateur est constitué, généralement d'un film microporeux en polyéthylène ou
25 en polypropylène ou une association des deux, imprégné de l'électrolyte.

L'ensemble électrodes/séparateur est, quant à lui, imprégné par un électrolyte, constitué d'un solvant, généralement de la famille des carbonates, et
30 d'un sel de lithium.

Dans la technologie impliquant un électrolyte solide, le séparateur est constitué, au moins en partie d'un électrolyte polymère gélifié ou sec.

5

Les accumulateurs au lithium, tels que précédemment décrits, sont donc constitués d'une électrode négative fonctionnant à très bas potentiel, par exemple 0 V pour les électrodes en lithium métal ou
10 100 mV pour les électrodes carbonées et ils présentent, de ce fait, des risques de formation de dendrites de lithium notamment lors des charges rapides.

On note, que les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Li^+/Li .

15

Ce phénomène contribue notamment à limiter les performances en puissance des accumulateurs au lithium ainsi que leur durée de vie et pose, par ailleurs, des problèmes de sécurité du fait des risques de courts-circuits internes. De plus, le fait
20 d'utiliser des matériaux actifs négatifs à très bas potentiel contraint à utiliser un matériau collecteur de courant à base de cuivre, qui présente une densité importante de l'ordre de $8,96 \text{ g/cm}^3$, ce qui contribue à limiter l'énergie massique de ce type d'accumulateurs.
25 De plus, le cuivre est un matériau onéreux.

Afin de remédier aux faibles performances en puissance de ce type de réalisation, S.Hossain dans le brevet américain US 5,595,839 propose une architecture de pile, représentée sur la figure 1,
30 constituée d'un empilement de cellules électrochimiques, la jonction entre cellules adjacentes

étant assurée par une structure bipolaire unitaire comprenant respectivement une électrode positive 8 et une électrode négative 4 disposées de part et d'autre de deux substrats accolés formant un ensemble 5, le
5 substrat du côté électrode négative constituée d'un matériau carboné étant un substrat en cuivre 6 et le substrat du côté électrode positive, constituée de LiMO_2 étant un substrat en aluminium 7. Dans le cas d'un empilement de deux cellules, tel que représenté
10 sur la figure 1, la borne positive de l'accumulateur est constituée d'une électrode 2 à base de LiMO_2 sur feuillard d'aluminium 1 et la borne négative est constituée d'une électrode 10 à base de carbone sur feuillard de cuivre 11. Les bornes positives et
15 négatives sont isolées électriquement de la structure bipolaire unitaire par des séparateurs microporeux 3,9 imprégnés d'électrolyte liquide. L'isolation entre les cellules séparées par la structure bipolaire est assurée au moyen d'un joint 12 à base de
20 polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Bien que cette architecture permette d'améliorer les performances des générateurs électrochimiques en puissance par diminution de la résistance interne du générateur, elle n'apporte aucune
25 amélioration en terme d'énergie massique, vu que le générateur électrochimique contient toujours du cuivre en tant que matériau collecteur de courant.

Par ailleurs, les phénomènes de croissance dendritique et de dépôt de lithium, bien qu'ils soient
30 atténués par l'utilisation d'une électrode bipolaire du fait que par la diminution des résistances internes,

les potentiels de fonctionnement des électrodes négatives s'éloignent du potentiel de dépôt de lithium métallique, restent toujours une limitation à la durée de vie et aux performances en puissance de
5 l'accumulateur puisque l'électrode négative en carbone fonctionne toujours, malgré une légère amélioration, à un potentiel voisin du dépôt de lithium.

Il est également important de souligner que dans tous les modes de réalisation de l'art antérieur,
10 les accumulateurs au lithium conçus pour les applications en puissance requièrent des systèmes de sécurité spécifiques tels que coupe-circuit, évent ou circuit électronique de protection afin de remplir les normes de sécurité. Ces systèmes de sécurité conduisent
15 bien évidemment à une réduction des performances énergétiques massique et volumique de ces accumulateurs.

Les différents accumulateurs au lithium de l'art antérieur présentent donc tous une puissance et
20 une durée de vie réduites, du fait de la formation de dendrites de lithium, lors notamment de la charge de ces accumulateurs. De plus, ils présentent tous une énergie massique limitée, du fait de l'utilisation d'un matériau collecteur de courant en cuivre du côté de
25 l'électrode négative. Enfin, les accumulateurs de l'art antérieur ne sont pas intrinsèquement sûrs et nécessitent l'apport de systèmes de sécurité externes.

EXPOSE DE L'INVENTION.

Le but de la présente invention est de
30 proposer un générateur au lithium qui résolve les inconvénients de l'art antérieur, notamment les faibles

performances en puissance, l'insuffisance d'énergie massique, la durée de vie limitée et l'absence de sécurité intrinsèque.

Pour ce faire, l'invention a pour objet un

5 générateur électrochimique au lithium comprenant une électrode périphérique positive comportant un substrat conducteur électrique et une couche active positive incluant un matériau actif positif, une électrode

10 périphérique négative comportant un substrat conducteur électrique et une couche active négative incluant un matériau actif négatif et au moins une électrode bipolaire comportant une couche active positive incluant un matériau actif positif associé à un

15 premier substrat conducteur électrique compatible avec ledit matériau et une couche active négative incluant un matériau actif négatif associé à un deuxième substrat conducteur électrique compatible avec ledit matériau, les deux substrats étant accolés et deux

20 séparateurs conducteurs d'ions lithium et isolant électrique encadrant chaque électrode bipolaire, caractérisé en ce que les substrats conducteurs électriques de chaque électrode bipolaire sont constitués de matériaux identiques ou différents choisis parmi l'aluminium et ses alliages et en ce que

25 le matériau actif négatif de la couche active négative de chaque électrode bipolaire est un matériau non susceptible de former un alliage aluminium-lithium avec le matériau des substrats conducteurs électriques.

Par l'adjectif compatible, on note

30 notamment que, selon l'invention, le substrat en question et le matériau actif en contact avec ledit

substrat ne sont pas susceptibles de former d'alliages lors du fonctionnement du générateur.

Selon l'invention, on note également qu'une électrode est un ensemble comprenant au moins un substrat conducteur électrique et une couche active
5 comportant le matériau actif adapté à la polarité de l'électrode qui permet la réaction électrochimique.

De préférence, les substrats conducteurs électriques de chaque électrode bipolaire forment un
10 seul substrat. Selon ce mode de réalisation particulier, les substrats se présentent ainsi sous forme d'une pièce en un bloc et non sous forme de deux pièces accolées l'une avec l'autre.

Selon l'invention, on surmonte ainsi la
15 difficulté, qui consistait à considérer que les substrats conducteurs électriques de deux électrodes de signes opposés d'une batterie au lithium ne pouvaient être totalement en aluminium ou en alliage d'aluminium, notamment en raison de la formation inéluctable d'un
20 alliage aluminium-lithium par réaction avec l'aluminium des matériaux actifs négatifs couramment utilisés dans les batteries de l'art antérieur.

La présente invention présente donc l'avantage de proposer un générateur électrochimique au
25 lithium, qui présente du fait de l'utilisation exclusive d'aluminium pour la constitution des substrats conducteurs électriques de chaque électrode bipolaire une densité d'énergie massique bien supérieure aux systèmes de l'art antérieur, du fait
30 notamment de la faible densité de l'aluminium ($2,699 \text{ g/cm}^3$).

Pour obtenir ce résultat, l'on choisit un matériau actif négatif pour chaque électrode bipolaire, dont le potentiel d'intercalation du lithium dans ledit matériau est supérieur au potentiel de formation de
5 l'alliage aluminium-lithium.

Avantageusement, le potentiel d'intercalation du lithium dans le matériau actif négatif de chaque électrode bipolaire est supérieur à 0,25 V.

10 On note que, selon l'invention, les potentiels sont donnés en référence au potentiel du couple Li^+/Li .

Généralement, les électrodes périphériques peuvent être quelconques, puisqu'elles ont une fonction
15 particulière de collecteurs de courant. Elles peuvent donc être réalisées, comme cela est décrit dans l'art antérieur, puisqu'elles n'ont pas à assurer la fonction de bipolarité.

Mais il peut être intéressant, pour gagner
20 encore en poids de réaliser les substrats conducteurs électriques des électrodes périphériques en aluminium ou alliage d'aluminium associés avec les matériaux actifs utilisés pour l'électrode bipolaire.

25 Aussi, le générateur électrochimique, selon l'invention, peut se caractériser, également, par le fait que le substrat conducteur électrique de l'une au moins des électrodes périphériques est constitué d'un matériau choisi parmi l'aluminium et les alliages
30 d'aluminium.

Le matériau actif négatif de chaque électrode bipolaire est de préférence $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

L'utilisation d'un tel matériau actif négatif présentant un potentiel de 1.55 V, qui est
5 supérieur au potentiel de formation de l'alliage aluminium-lithium de l'ordre de 0,25 V, permet d'éviter d'une part la formation dudit alliage et d'autre part la formation de dendrites de lithium lors des charges à régime élevé.

10 Par conséquent, les générateurs électrochimiques, selon l'invention, utilisant notamment un tel matériau, présentent une durée de vie améliorée par rapport aux systèmes lithium-ion classiques. De plus, en l'absence de risque de
15 formation de dendrites, il est possible d'utiliser un séparateur plus fin et moins onéreux que les séparateurs utilisés classiquement.

Par ailleurs, l'utilisation d'un matériau actif négatif moins réducteur que le lithium métal de
20 l'art antérieur conduit à améliorer la sécurité intrinsèque de par la réactivité moindre dudit matériau.

Le matériau actif négatif peut être également choisi parmi le carbone pyrolitique, le coke,
25 un alliage métallique contenant du lithium, un chalcogénure ou un halogénure de métal, à la condition que ces matériaux remplissent les exigences de l'invention.

30 De préférence, le matériau actif positif de chaque électrode bipolaire, selon l'invention est

choisi parmi les phosphates et les orthosilicates de métaux de transition, le carbone, les oxydes de métaux de transition substitués ou non et les mélanges de ceux-ci.

5 A titre d'exemple de phosphates utilisables, on peut citer $\text{LiFe}_{x_1}\text{Mn}_{1-x_1}\text{PO}_4$ avec $0 \leq x_1 \leq 1$ LiCoPO_4 et les mélanges de ceux-ci. Ces matériaux présentent une structure de type olivine.

10 A titre d'exemple d'oxydes de métaux de transition, on peut citer $\text{LiM}_{x_2}\text{M}'_{x_3}\text{Mn}_{2-x_2-x_3}\text{O}_4$ avec $0 \leq x_2 \leq 0,33$, $0 \leq x_3 \leq 0,5$, M désignant Li ou Mg et M' désignant un métal de transition choisi parmi Ni, Co, Fe, Cr, $\text{LiCo}_{x_4}\text{Ni}_{1-x_4}\text{O}$ avec $0 \leq x_4 \leq 1$, $\text{LiAl}_{x_5}\text{Ni}_{1-x_5}\text{O}_2$ avec $0 \leq x_5 \leq 0,25$ et des mélanges de ceux-ci. Les matériaux de
15 formule $\text{LiM}_{x_2}\text{M}'_{x_3}\text{Mn}_{2-x_2-x_3}\text{O}_4$ présentent une structure de type spinelle.

De préférence, selon l'invention, le matériau actif positif est $\text{Li}_{1+\epsilon}\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$ avec $0 \leq \epsilon \leq 0,33$.

Ainsi, lorsque ce matériau est couplé à un
20 matériau actif négatif tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, la batterie, selon l'invention, permet de délivrer entre deux électrodes de signes opposés une tension de l'ordre de 2,5 V, ce qui permet notamment d'utiliser des électrolytes moins coûteux présentant une fenêtre de
25 stabilité réduite à 2,5 V, au lieu de 4V pour les batteries lithium-ion classiques.

Selon l'invention, le matériau actif positif de chaque électrode bipolaire peut être un matériau actif par adsorption, de préférence, un
30 carbone activé.

Les séparateurs, qui assurent la conduction ionique entre deux électrodes de signes opposés d'un générateur selon l'invention, peuvent être de divers types.

5 Selon une première variante, les séparateurs peuvent être constitués d'un élément poreux contenant un électrolyte liquide conducteur d'ions lithium.

10 L'électrolyte liquide comporte par exemple un solvant ou mélange de solvants du type carbonate, tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate, un solvant ou mélange de solvants du type éther, tel que le diméthoxyéthane, le dioxolane, le
15 dioxane, dans lequel est dissous un sel de lithium.

 A titre d'exemples, le sel de lithium peut être choisi dans le groupe constitué de LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$.

20 Selon une seconde variante, les séparateurs peuvent être un électrolyte polymérique comprenant un sel de lithium.

 A titre d'exemple, le polymère peut comprendre du poly(acrylonitrile), du poly(oxyde d'éthylène), du poly(fluorure de vinylidène), un
25 copolymère de fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène ou un autre polymère rendu conducteur ionique par gélification en présence d'un électrolyte liquide. Le sel de lithium peut répondre à la même définition que celle donnée précédemment.

30 Selon une troisième variante, les séparateurs peuvent être constitués d'un matériau

inorganique conducteur d'ions lithium choisi parmi les phosphates et les borates de lithium.

De préférence, le matériau conducteur d'ions lithium est $\text{Li}_3\text{PO}_2,5\text{N}_{0,3}$.

5 Selon une quatrième variante, les séparateurs comprennent un sel de lithium fondu.

 Selon une cinquième variante, les séparateurs peuvent être constitués d'un liquide ionique comprenant un sel de lithium dissous, tel que
10 ceux déjà cités précédemment. De plus, le liquide ionique peut être choisi, de préférence, parmi les sels d'imidazolium, les sels de dialkylimidazolium, les sels d'alkylpyridinium, les sels de dialkylpyridinium, les sels de chloroaluminate, les sels
15 d'alkylchloroaluminate.

 Enfin, selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, le générateur électrochimique se caractérise par le fait que tous les substrats conducteurs électriques sont en
20 aluminium et en ce que tous les matériaux actifs négatifs dudit générateur sont identiques et tous les matériaux actifs positifs dudit générateur sont identiques. Ainsi, on accède à un générateur, dont les substrats conducteurs des électrodes bipolaires et des
25 électrodes périphériques sont tous en aluminium avec des matériaux actifs négatifs compatibles avec ledit aluminium, ce qui permet d'améliorer de manière non négligeable les performances du générateur par rapport à des générateurs comportant des substrats en cuivre.

Selon l'invention, le générateur au lithium peut comprendre également un joint disposé entre les électrodes.

5 Ce joint peut être, par exemple, à base de polyoléfines, telles que le polyéthylène, le polypropylène ou à base de polytétrafluoroéthylène.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple qui suit, donné bien entendu à titre
10 illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS.

La figure 1 représente une architecture de batterie au lithium selon le brevet américain
15 US 5,595,839.

La figure 2 représente une architecture de générateur électrochimique au lithium selon un mode particulier de réalisation de l'invention.

20 La figure 3A représente la variation de tension U (en V) aux bornes d'un générateur électrochimique réalisé selon l'exemple explicité ci-dessous, en fonction de la capacité du générateur électrochimique C_{Acc} (en mAh) ou de la capacité
25 spécifique de $Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4$ $C_{Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4}$ (en mAh/g) au cours de cycles de charge/décharge à courant constant de $\pm 0,31$ mA réalisés à régime C/4, le régime C/4 correspondant à une charge ou une décharge complète en 4 heures.

La figure 3B représente l'évolution de la capacité spécifique de $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ $C_{\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4}$ (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles charge/décharge $n_{c/d}$ à régime C/4.

5 La figure 4A représente la variation de tension U (en V) aux bornes d'un générateur électrochimique réalisé selon l'exemple explicité ci-dessous, en fonction de la capacité du générateur électrochimique C_{Acc} (en mAh) ou de la capacité
10 spécifique de $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ $C_{\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4}$ (en mAh/g) au cours de cycles de charge/décharge réalisés à des régimes différents (C/4, C, 2C, 4C, 8C), le courant appliqué pour lesdits régimes étant respectivement de 0,31 mA, 1,24 mA, 2,48 mA, 4,96 mA, 9,92 mA.

15 La figure 4B représente l'évolution de la capacité spécifique de $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ $C_{\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4}$ (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles charge/décharge $n_{c/d}$, à courant constant à différents régimes (C/4, C, 2C, 4C, 8C).

20

DESCRIPTION DETAILLEE D'UN MODE DE REALISATION DE L'INVENTION.

EXEMPLE

25 1) Réalisation de l'électrode positive.

Une électrode positive de composition en masse suivante :

- 85,5 % $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ de chez ERACHEM Europe ;
- 30 - 8,5 % de noir de carbone super P de chez ERACHEM Europe ;

- 6,0 % de polyfluorure de vinylidène (PVDF) Solef 6020 de chez SOLVAY ;

est réalisée selon le protocole suivant :

- 5 - pesée des poudres oxyde de manganèse, noir de carbone séparément ;
- préparation d'une solution de N-méthyl-pyrrolidone (NMP) à 12 % en masse de PVDF ;
- introduction dans un mélangeur du PVDF dissous dans
- 10 la NMP, puis ajout de NMP pour diluer ;
- ajout progressif des poudres tout en poursuivant le mélange ;
- après obtention d'un mélange homogène, enduction avec ce mélange, d'un feuillard en aluminium de 20
- 15 micromètres, à l'aide d'une racle micrométrique ;
- séchage de l'électrode ainsi obtenue dans une étuve à 80 °C, initialement 1 heure sous pression atmosphérique puis 2 heures sous vide.

20 2) Réalisation de l'électrode négative.

Une électrode négative de composition en masse suivante:

- 25 - 85,7 % de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu par chauffage à 900 °C pendant 15 heures sous air d'un mélange de poudres en proportions 5TiO_2 , 2LiCO_3 ;
- 8,3 % de noir de carbone super P de chez ERACHEM Europe ;
- 30 - 6,0 % de PVDF Solef 6020 de chez SOLVAY ;

est réalisée selon le protocole suivant :

- pesée des poudres oxyde de titane, noir de carbone séparément ;
- préparation d'une solution de NMP (N-méthylpyrrolidone) à 12 % en masse de PVDF ;
- introduction dans un mélangeur du PVDF dissous dans la NMP, puis ajout de NMP pour diluer ;
- ajout progressif des poudres tout en poursuivant le mélange ;
- après obtention d'un mélange homogène, enduction sur un feuillard aluminium de 20 μm d'épaisseur, à l'aide d'une racle micrométrique ;
- séchage de l'électrode dans une étuve à 80 °C, initialement 1 heure sous pression atmosphérique puis 2 heures sous vide.

3) Réalisation de l'électrode bipolaire.

L'électrode bipolaire est réalisée en appliquant le protocole de réalisation de l'électrode négative sur l'autre face d'une électrode positive réalisée selon le paragraphe 1.

4) Réalisation du générateur électrochimique bipolaire.

25

Après découpe au format choisi, les électrodes sont comprimées séparément à 2 t/cm² à température ambiante.

L'empilement représenté sur la figure 2 est réalisé en deux étapes. Une première étape en atmosphère non contrôlée consiste, au moyen de deux

joints polyéthylène en «U», à réaliser l'étanchéité du générateur électrochimique parallélépipédique sur trois côtés par compression à chaud. La seconde étape, réalisée en atmosphère anhydre consiste à activer le
5 générateur électrochimique par ajout d'électrolyte sur le quatrième côté puis à refermer l'accumulateur sur ce dernier côté au moyen de deux autres joints polyéthylène.

10 A l'issue de ce procédé de fabrication, on obtient, conformément à la figure 2 un générateur électrochimique comportant une électrode positive périphérique comprenant un substrat conducteur en aluminium 13 et une couche active 14 à base de
15 $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$ et une électrode négative périphérique comprenant un substrat conducteur en aluminium 21 et une couche active 20 à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ encadrant une électrode bipolaire comprenant une couche active positive 18 et une couche active négative 19 de part et
20 d'autre d'un substrat conducteur en aluminium 17. Selon ce mode de réalisation, le substrat 17 forme une seule pièce et ne résulte pas de deux substrats accolés.

Les électrodes périphériques sont séparées de l'électrode bipolaire par deux séparateurs 15,19.
25 L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un joint 22 pouvant être constitué de plusieurs éléments.

Des tests visant à mettre en évidence, notamment la stabilité de l'accumulateur obtenu, selon l'invention ont été effectués. Les résultats sont
30 regroupés sur les figures 3A et suivantes.

Ainsi, on peut constater sur la figure 3A, que les courbes de charge-décharge se superposent, ce qui dénote une stabilité de l'accumulateur au cours des différents cycles. Cette constatation est confirmée par
5 la figure 3B, qui montre que la capacité spécifique de $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$ évolue très faiblement lorsque le nombre de cycles augmente.

Sur les figures 4A et 4B, on constate que l'on récupère plus de 70 % de la capacité nominale du
10 générateur électrochimique en régime 4C et environ 50% en régime 8C.

REVENDICATIONS

1. Générateur électrochimique au lithium
comportant une électrode périphérique positive
5 comportant un substrat conducteur électrique (13) et
une couche active positive (14) incluant un matériau
actif positif, une électrode périphérique négative
comportant un substrat conducteur électrique (20) et
une couche active négative (21) incluant un matériau
10 actif négatif et au moins une électrode bipolaire
comportant une couche active positive (18) incluant un
matériau actif positif associée à un premier substrat
conducteur électrique compatible avec ledit matériau
et une couche active négative (16) incluant un matériau
15 actif négatif associée à un deuxième substrat
conducteur électrique compatible avec ledit matériau,
les deux substrats étant accolés et deux séparateurs
(15, 19) conducteurs d'ions lithium et isolant
électrique encadrant chaque électrode bipolaire,
20 caractérisé en ce que les substrats conducteurs
électriques de chaque électrode bipolaire sont
constitués de matériaux identiques ou différents
choisis parmi l'aluminium et ses alliages et en ce que
le matériau actif négatif de la couche active négative
25 (16) de chaque électrode bipolaire est un matériau non
susceptible de former un alliage aluminium-lithium avec
le matériau des substrats conducteurs électriques.

2. Générateur électrochimique selon la
30 revendication 1, caractérisé en ce que les substrats

conducteurs électriques de chaque électrode bipolaire forment un seul substrat (17).

3. Générateur électrochimique au lithium
5 selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le potentiel d'intercalation du lithium dans le matériau actif négatif de chaque électrode bipolaire est supérieur au potentiel de formation de l'alliage aluminium-lithium.

10

4. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 3, caractérisé en ce que le potentiel d'intercalation du lithium dans le matériau actif négatif de chaque électrode bipolaire est
15 supérieur à 0,25 V.

5. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat conducteur électrique
20 de l'une au moins des électrodes périphériques est constitué d'un matériau choisi parmi l'aluminium et les alliages d'aluminium.

6. Générateur électrochimique au lithium
25 selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau actif négatif de chaque électrode bipolaire est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

7. Générateur électrochimique au lithium,
30 selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau actif positif de

chaque électrode bipolaire est choisi parmi les phosphates et les orthosilicates de métaux de transition, le carbone, les oxydes de métaux de transition substitués ou non et les mélanges de ceux-ci.

8. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 7, caractérisé en ce que le phosphate de métal de transition est choisi parmi le groupe constitué de $\text{LiFe}_{x_1}\text{Mn}_{1-x_1}\text{PO}_4$ avec $0 \leq x_1 \leq 1$ et de LiCoPO_4 et les mélanges de ceux-ci.

9. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxyde de métal de transition est choisi parmi le groupe constitué de $\text{LiM}_{x_2}\text{M}'_{x_3}\text{Mn}_{2-x_2-x_3}\text{O}_4$ avec $0 \leq x_2 \leq 0,33$, $0 \leq x_3 \leq 0,5$, M désignant Li ou Mg et M' désignant un métal de transition choisi parmi Ni, Co, Fe, Cr, de $\text{LiCo}_{x_4}\text{Ni}_{1-x_4}\text{O}_2$ avec $0 \leq x_4 \leq 1$, de $\text{LiAl}_{x_5}\text{Ni}_{1-x_5}\text{O}_2$ avec $0 \leq x_5 \leq 0,25$ et des mélanges de ceux-ci.

10. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxyde de métal de transition est $\text{Li}_{1+\epsilon}\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$ avec $0 \leq \epsilon \leq 0,33$.

11. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau actif positif de chaque électrode bipolaire est un matériau actif par adsorption.

12. Générateur électrochimique au lithium selon la revendication 11, caractérisé en ce que le matériau actif positif est un carbone activé.

5 13. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont constitués d'un élément poreux contenant un électrolyte liquide conducteur d'ions lithium.

10 14. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont constitués d'un électrolyte polymérique comprenant un
15 sel de lithium.

15. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont
20 constitués d'un matériau inorganique conducteur d'ions lithium choisi parmi les phosphates et les borates de lithium.

16. Générateur électrochimique selon la
25 revendication 15, caractérisé en ce que le matériau inorganique conducteur d'ions lithium est $\text{Li}_3\text{PO}_2,5\text{N}_0,3$.

17. Générateur électrochimique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce
30 que les séparateurs (15, 19) comprennent un sel fondu de lithium.

18. Générateur électrochimique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce
que les séparateurs (15, 19) sont constitués d'un
5 liquide ionique comprenant un sel de lithium dissous.

19. Générateur électrochimique au lithium
selon la revendication 18, caractérisé en ce que le
liquide ionique est choisi parmi les sels
10 d'imidazolium, les sels de dialkylimidazolium, les sels
d'alkylpyridinium, les sels de dialkylpyridinium, les
sels de chloroaluminate, les sels
d'alkylchloroaluminate.

15 20. Générateur électrochimique selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé
en ce que tous les substrats conducteurs électriques
(13, 17, 21) sont en aluminium et en ce que tous les
matériaux actifs négatifs dudit générateur sont
20 identiques et tous les matériaux actifs positifs dudit
générateur sont identiques.

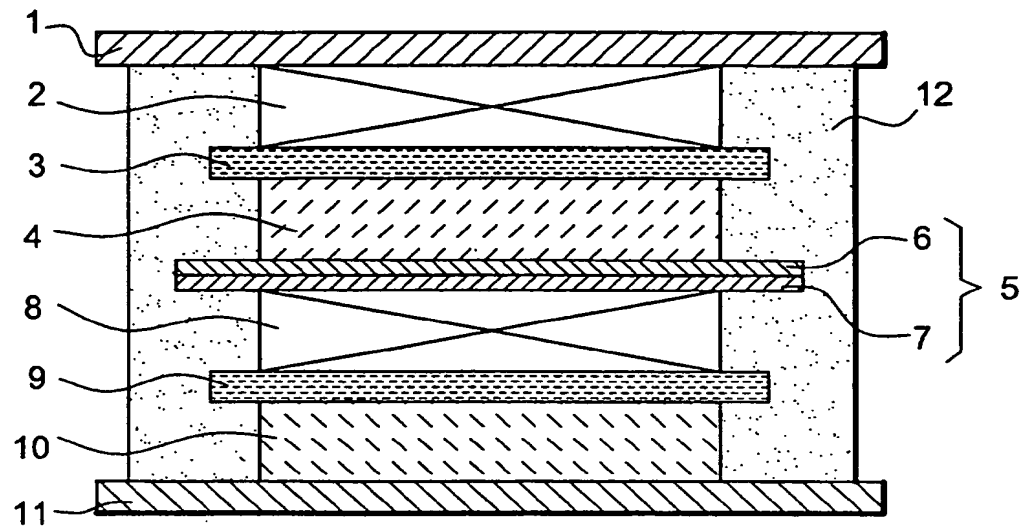


FIG. 1

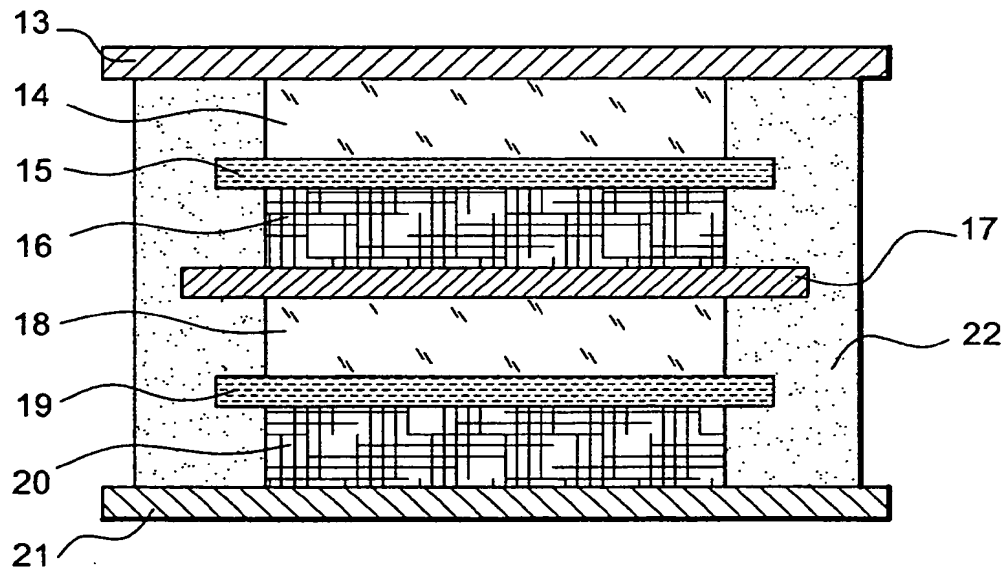


FIG. 2

2 / 3

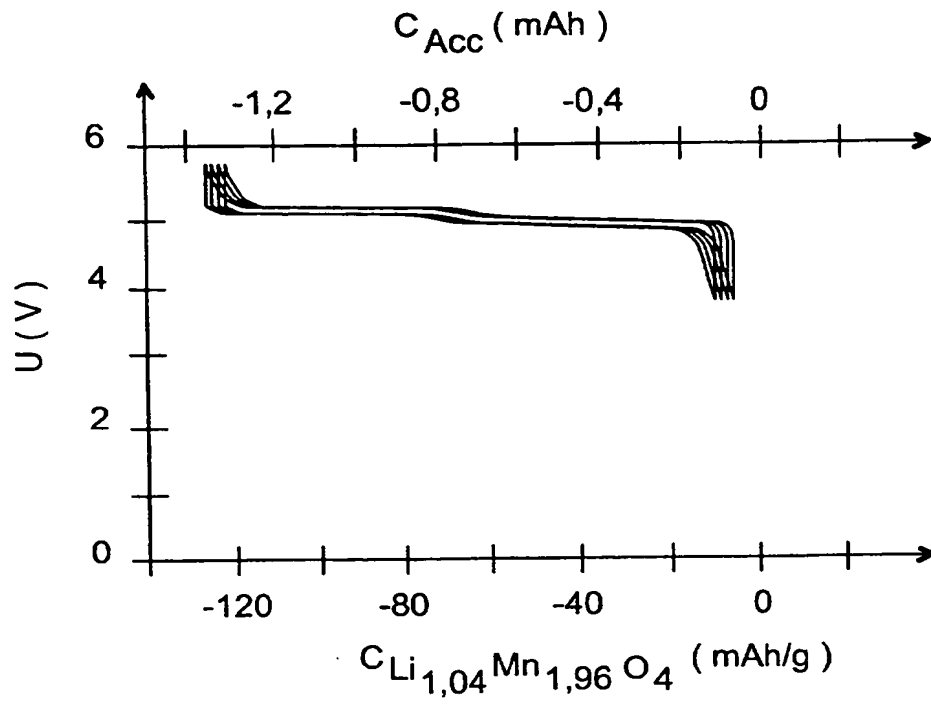


FIG. 3A

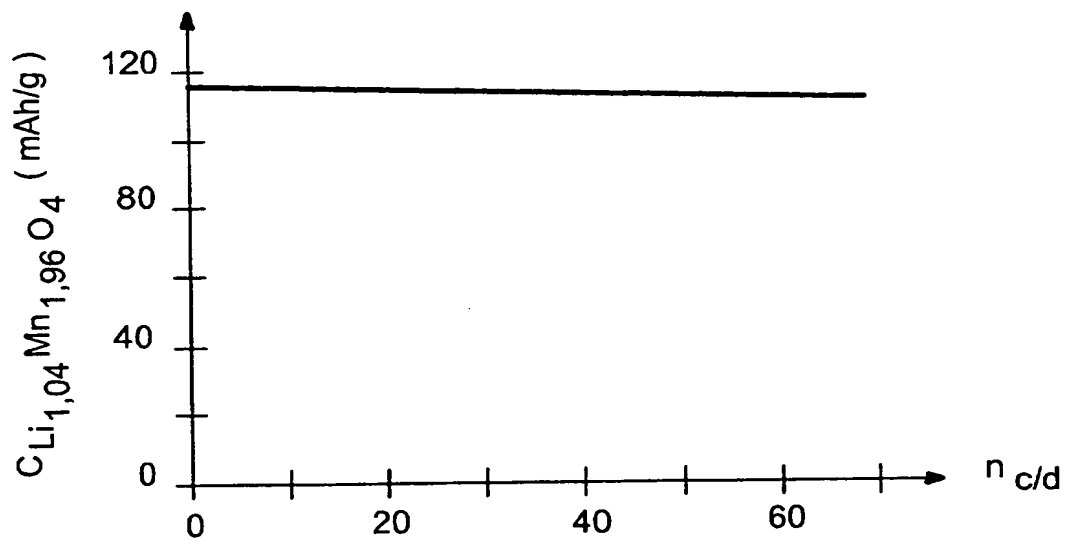


FIG. 3B

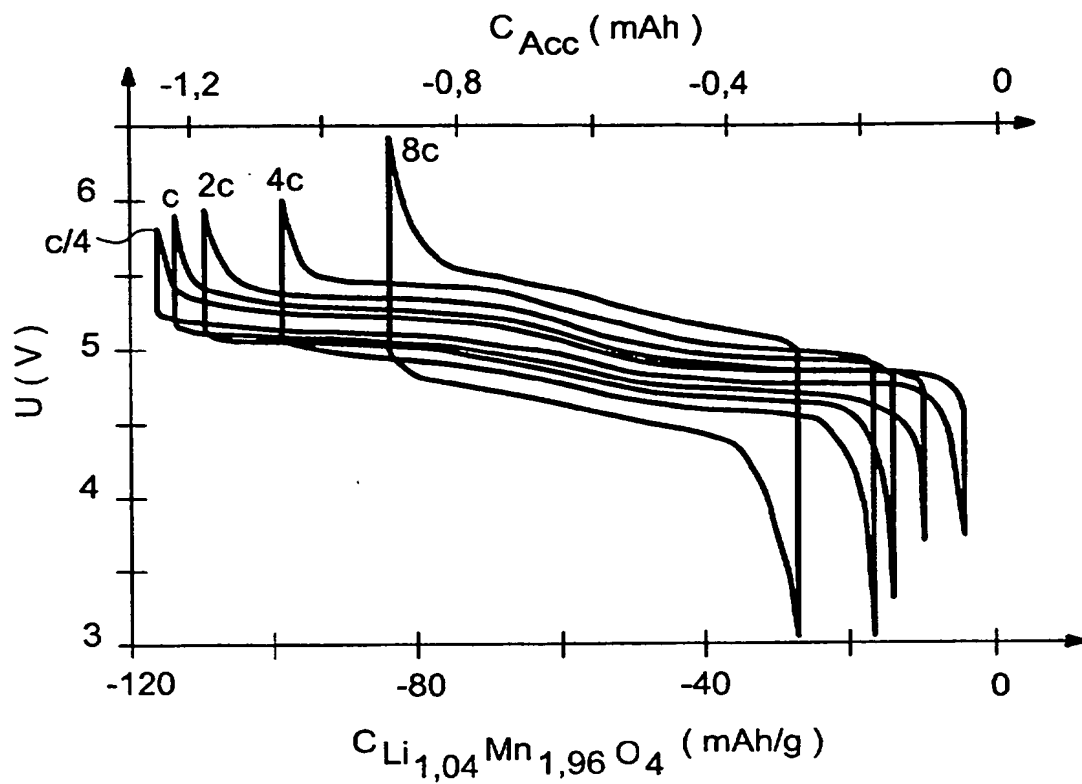


FIG. 4A

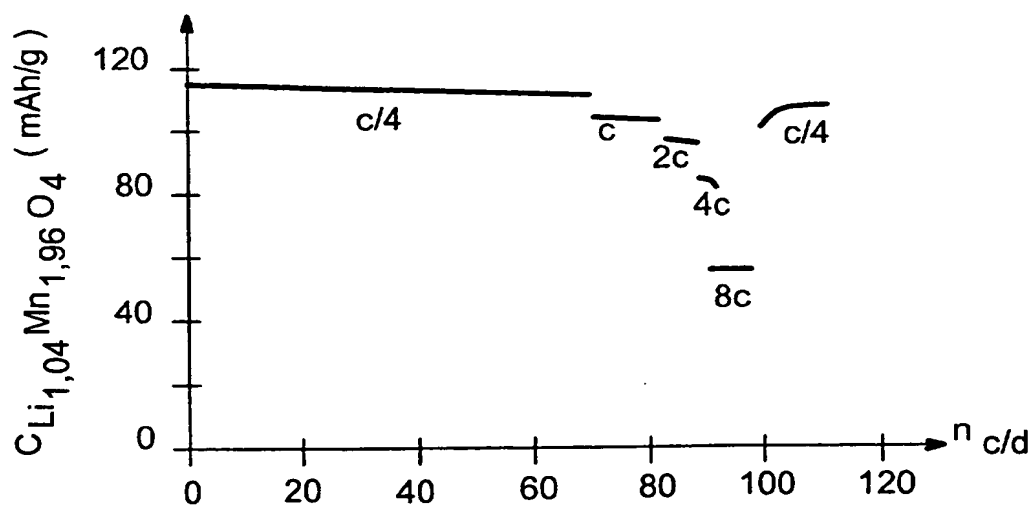


FIG. 4B



2832859

N° d'enregistrement
national

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 612050
FR 0115377

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 96 12314 A (YARDNEY TECH PROD) 25 avril 1996 (1996-04-25) * page 3, ligne 24 - page 4, ligne 14 * * page 6, ligne 13 - ligne 25 * * page 6, ligne 33 - ligne 10 * * page 7, ligne 23 - ligne 28 * * revendications 1-3,8,9,13 * * figure 1 *	1,7,10	H01M10/38
A	MARSH R A ET AL: "Bipolar lithium-ion battery development" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 65, no. 1, 1 mars 1997 (1997-03-01), pages 133-141, XP004059641 ISSN: 0378-7753 * page 134, colonne de gauche, ligne 10 - ligne 22 * * page 134, colonne de gauche, ligne 37 - colonne de droite, ligne 3 * * page 134, colonne de droite, ligne 18 - ligne 21 * * figure 3 *	1,5,7,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) H01M
A	US 5 254 415 A (WILLIAMS MARK T ET AL) 19 octobre 1993 (1993-10-19) * colonne 6, ligne 21 - ligne 27 * * colonne 7, ligne 42 - ligne 49 * * colonne 9, ligne 17 - ligne 22 * * revendications 1,19 * * figures 3,4 *	1-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 août 2002		Métaux, S	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C1-4)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115377 FA 612050**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-08-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9612314 A	25-04-1996	US 5595839 A	21-01-1997
		AU 3824695 A	06-05-1996
		CA 2202508 A1	25-04-1996
		DE 69520221 D1	05-04-2001
		DE 69520221 T2	12-07-2001
		EP 0787365 A1	06-08-1997
		JP 10512707 T	02-12-1998
		WO 9612314 A1	25-04-1996
US 5254415 A	19-10-1993	AUCUN	

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82